

$J_{PC} = 22.9$  Hz),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 19.87$  (s). - 5: Rote Kristalle,  $F_p = 161^\circ\text{C}$ ; IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1618$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz):  $\delta(\text{CH}_2) = 5.81$  (dd,  $J_{HH} = 2.7$ ,  $J_{PH} = 1.0$  Hz) und  $5.55$  (dd,  $J_{HH} = 2.7$ ,  $J_{PH} = 1.1$  Hz),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.10$  (dd,  $J_{PH} = 1.4$ ,  $J_{RH} = 0.6$  Hz),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.92$  (m),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.04$  (dd,  $J_{PH} = 13.4$ ,  $J_{HH} = 7.0$  Hz) und  $1.00$  (dd,  $J_{PH} = 13.3$ ,  $J_{HH} = 7.0$  Hz). - 6: Rotbraune Kristalle,  $F_p = 169^\circ\text{C}$ ; IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1615$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz):  $\delta(\text{CH}_2) = 5.79$  (d,  $J_{PH} = 1.1$  Hz),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.09$  (dd,  $J_{PH} = 1.5$ ,  $J_{RH} = 0.6$  Hz),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2.02$  (m),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.05$  und  $1.04$  (dd,  $J_{PH} = 13.4$ ,  $J_{HH} = 7.1$  Hz). - 7: Grüne Kristalle,  $F_p = 102^\circ\text{C}$ ; IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1572$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz):  $\delta(\text{CH}_2) = 5.68$  (dd,  $J_{HH} = 4.4$ ,  $J_{RH} = 1.2$  Hz) und  $5.51$  (d,  $J_{HH} = 4.4$  Hz),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.12$  (dd,  $J_{PH} = 1.5$ ,  $J_{RH} = 0.6$  Hz),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2.12$  (m),  $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.03$  (dd,  $J_{PH} = 13.3$ ,  $J_{HH} = 7.1$  Hz).

[4] H. L. M. van Gaal, J. P. J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) 93.

[5] Monoklin (aus Pentan), Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 887.7(5)$ ,  $b = 1644.2(8)$ ,  $c = 1213.9(6)$  pm,  $\beta = 91.98(4)^\circ$ ,  $V = 1770.7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.45$  g/cm<sup>3</sup>;  $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$  pm); 2783 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur, Lage der Wasserstoffatome vorwiegend aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet;  $R_1 = 0.074$ ,  $R_2 = 0.078$  für 2269 Strukturfaktoren ( $F_0 > 3.92\sigma$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50533, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] a) H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 291; b) H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 593.

[7] a) D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 114 (1981) 153; 115 (1982) 1332; b) M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 944.

## Synthese und Struktur von $[\text{CuMo}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{L}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))]$ : Monomeres Kupfer(II)acetat als Synthesebaustein eines Heterometall-Zweikernkomplexes\*\*

Von Helmut Werner\*, Joachim Roll, Klaus Linse und Manfred L. Ziegler

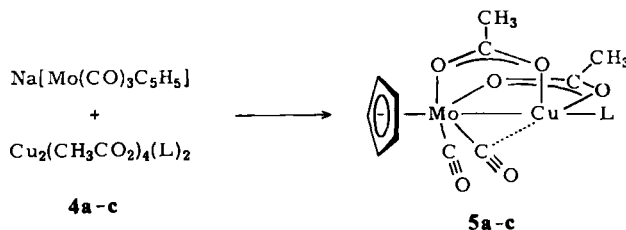
Metallkomplexe mit heteronuclearen Metall-Metall-Bindungen finden zur Zeit im Zusammenhang mit der Herstellung selektiv wirkender Heterogenkatalysatoren großes Interesse<sup>[1]</sup>. Im Blickpunkt stehen dabei vor allem Verbindungen mit einem elektronenreichen und einem elektronenarmen Übergangsmetall, die eine synergetische Wechselwirkung aufeinander ausüben.

Wir haben bereits gezeigt, daß Heterometall-Dreikerncluster, z. B. 3, schrittweise aus einkernigen Metallverbindungen aufgebaut werden können<sup>[2]</sup>.

In den Verbindungen 1-3 liegt Palladium in der Oxidationsstufe +1 vor. Da  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ebenso wie  $\text{Pd}^{\text{I}}$  ein  $d^9$ -System ist und von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zahlreiche Zweikernkomplexe mit Carb-

oxylat-Brücken bekannt sind, versuchten wir, den Ligandenaustausch  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  gegen  $[\text{M}]$  (wie in  $2 \rightarrow 3$ ) auf Addukte des dimeren Kupfer(II)-acetats zu übertragen.

Die Reaktion von  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  ( $= \text{Na}[\text{M}]$ ) mit **4a-c** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 2 d) ergibt blaßrote, luftempfindliche Feststoffe (**5a-c**), die vom Nebenprodukt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ <sup>[7]</sup> chromatographisch getrennt werden können. **5a-c** sind diamagnetisch und enthalten Cu und Mo im Verhältnis 1:1. Aus den Intensitäten der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale geht hervor, daß pro Cyclopentadienylring ein Pyridin- und zwei Acetatliganden vorliegen<sup>[3]</sup>.



**a:**  $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; **b:**  $\text{L} = 4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ; **c:**  $\text{L} = 4\text{-}t\text{C}_4\text{H}_8\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **5a-c** zeigen neben den Signalen für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -,  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{N}$ - und  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ -Kohlenstoffatome jeweils ein Signal bei  $\delta \approx 252$ <sup>[3]</sup>, das auf C in CO-Gruppen hindeutet. Entsprechend der chemischen Verschiebung sollten sich diese in Brückenposition befinden<sup>[4]</sup>. Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von **5b** beweist, liegen im Kristall jedoch allenfalls schwach verbrückende CO-Gruppen vor. Während die Carbonylgruppe  $\text{C}(2)\text{-O}(2)$  weitgehend terminalen Charakter hat, ist  $\text{C}(1)\text{-O}(1)$  als „semibridging“<sup>[6]</sup> zu betrachten. Bemerkenswert ist der Abstand  $\text{Cu-Mo}$ , der signifikant kürzer als in den von Müller et al. eingehend untersuchten  $\text{Cu-Mo}$ -Verbindungen mit  $\mu\text{-S}$ -Brücken ist<sup>[8]</sup>. Die Fünfringe  $\text{MoOCOCu}$  sind planar und bilden miteinander einen Winkel von  $84.29^\circ$ .

Wie noch nicht abgeschlossene Versuche zeigen, entstehen bei den Reaktionen von **4a-c** mit  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$  wahrscheinlich ebenfalls Heterometall-Zweikernkomplexe. Außer diesen und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ <sup>[7]</sup> erhält man hierbei noch die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{OCOCH}_3)$ , die nicht aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  zugänglich ist und für die eine Kristallstrukturanalyse vorliegt<sup>[9]</sup>.

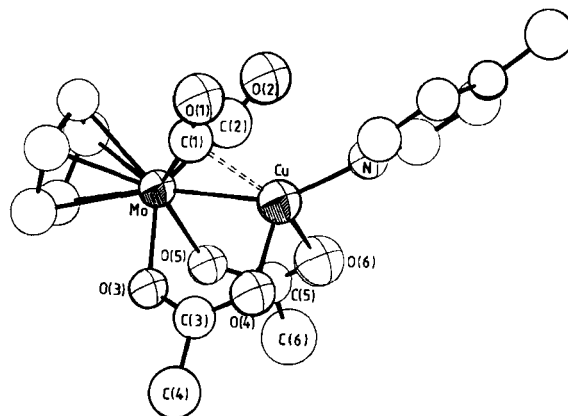


Fig. 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ :  $\text{Cu-Mo}$  255.8(1),  $\text{Mo-C}(1)$  196.6(9),  $\text{Mo-C}(2)$  195.3(9),  $\text{Cu}\cdots\text{C}(1)$  213.7(9),  $\text{Cu}\cdots\text{C}(2)$  246.0(8),  $\text{Mo-O}(3)$  216.9(6),  $\text{Mo-O}(5)$  216.5(5),  $\text{Cu-O}(4)$  211.6(6),  $\text{Cu-O}(6)$  210.7(5),  $\text{Cu-N}$  199.5(6),  $\text{C}(1)\text{-O}(1)$  120.6(11),  $\text{C}(2)\text{-O}(2)$  118.4(11),  $\text{C}(3)\text{-O}(3)$  126.8(9),  $\text{C}(3)\text{-O}(4)$  123.4(9),  $\text{C}(5)\text{-O}(5)$  127.7(8),  $\text{C}(5)\text{-O}(6)$  122.3(9);  $\text{Mo-C}(1)\text{-O}(1)$  164.5(6),  $\text{Mo-C}(2)\text{-O}(2)$  172.6(7),  $\text{C}(1)\text{-Mo-C}(2)$  76.9(4),  $\text{Mo-Cu-N}$  150.4(2),  $\text{O}(3)\text{-Mo-O}(5)$  77.1(2),  $\text{O}(4)\text{-Cu-O}(6)$  94.4(2),  $\text{O}(5)\text{-Mo-Cu}$  77.3(1),  $\text{O}(3)\text{-Mo-Cu}$  79.6(1),  $\text{O}(6)\text{-Cu-Mo}$  94.1(1),  $\text{O}(4)\text{-Cu-Mo}$  93.7(1),  $\text{O}(4)\text{-Cu-N}$  100.5(2),  $\text{O}(6)\text{-Cu-N}$  110.4(2).

Eingegangen am 22. Juli 1983 [Z 485]

\* Prof. Dr. H. Werner, J. Roll

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Linse

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

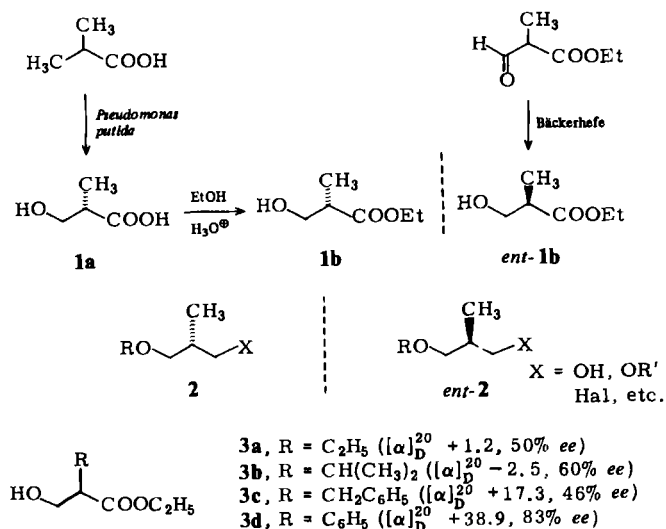
\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. D. Scheutzw danken wir für die 400MHz-NMR-Spektren und Prof. Dr. U. Schubert für wichtige Diskussionsbeiträge.

- [1] P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236; zit. Lit.
- [2] a) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; b) H. Werner, P. Thometzek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 692; c) P. Thometzek, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C29.
- [3] 60 MHz-<sup>1</sup>H- bzw. 400 MHz-<sup>13</sup>C-NMR bei 25°C in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS. IR in KBr. **5a**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) = 5.30 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 2.25 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CO) = 252.36 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 177.04 (s), δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) = 98.01 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 22.72 (s); IR: ν(CO) 1955 (sh), 1905, 1795 cm<sup>-1</sup>. - **5b**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) = 5.30 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 2.25 (s), δ(CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N) = 1.72 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CO) = 252.49 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 177.09 (s), δ(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) = 98.05 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 22.78 (s); IR: ν(CO) = 1955 (sh), 1905, 1800 cm<sup>-1</sup>. - **5c**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) = 5.30 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 2.25 (s), δ(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N) = 1.00 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CO) = 252.40 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 176.95 (s), δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) = 98.00 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 22.74 (s); IR: ν(CO) = 1960 (sh), 1905, 1805 cm<sup>-1</sup>.
- [4] M. H. Chisholm, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 299.
- [5] Rote Blättchen (aus Toluol/Pentan), triklin, Raumgruppe P<sub>1</sub>, Z = 4; a = 812.8(2), b = 1534.9(8), c = 1608.6(5) pm, α = 106.61(4), β = 98.11(3), γ = 90.25(3)°, V = 1901.75 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; ρ(ber.) = 1.72, ρ(exp.) = 1.77 g/cm<sup>3</sup>; 2° < 2θ < 55° (MoKα, λ = 71.069 pm); 3195 unabhängige Reflexe mit I > 3.0σ(I); R<sub>int</sub> = 0.076, R<sub>anis</sub> = 0.053, R<sub>w</sub> = 0.036. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50532, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 1.
- [7] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1086.
- [8] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; zit. Lit.
- [9] H. Werner, J. Roll, P. Thometzek, R. Zolk, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe J. Roll, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1983.

## Herstellung von (R)-(-)-3-Hydroxy-2-methyl-propionsäureethylester durch Hefereduktion von α-Formyl-propionsäureethylester

Von Max F. Züger, Fabio Giovannini und Dieter Seebach\*

Derivate der 3-Hydroxy-2-methyl-propionsäure **1a** haben sich als chirale Synthesebausteine vielfach bewährt, vor allem auch deshalb, weil durch „Vertauschen“ der beiden funktionalisierten C-Atome mit **2** und *ent*-**2** beide Enantiomere dieser Bausteine zugänglich sind<sup>[1a]</sup>. Die (S)-(+)-Säure **1a** entsteht durch Hydroxylierung der (Re)-Methylgruppe von Isobuttersäure mit *Pseudomonas putida*<sup>[1b]</sup>,



[\*] Prof. Dr. D. Seebach, M. F. Züger, F. Giovannini  
 Laboratorium für Organische Chemie der  
 Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

einem im organisch-chemischen Routinelaboratorium nicht leicht zu handhabenden Mikroorganismus; die freie Säure ist nicht sehr stabil, die Isolierung aus der Fermentationslösung nicht unproblematisch und die Vertauschung der "enantiotopen Äste" mehrstufig<sup>[1]</sup>.

Wir fanden jetzt, daß einfache Hefereduktion<sup>[2]</sup> von α-Formyl-propionsäureethylester<sup>[3]</sup> (ca. 12 g/L Wasser) in 70–80% Ausbeute den (R)-(-)-Ester *ent*-**1b** (60–65% ee) liefert. Enantiomerenreinen Ester *ent*-**1b** ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -21.6 (c = 4, CH<sub>3</sub>OH); Lit. 19.9<sup>[1b]</sup>) erhält man über das kristalline 3,5-Dinitrobenzoat in ca. 25% Ausbeute (bezogen auf Formylester)<sup>[4]</sup>. Die Optimierung der Reaktion mit anderen Mikroorganismen führt zu beträchtlich höheren ee-Werten.

Asymmetrische Hefereduktionen anderer Formylester sind ebenfalls möglich. So erhielten wir die optisch aktiven Hydroxyester **3a–c** in unbekannter absoluter Konfiguration in Ausbeuten von 50–70% sowie den (R)-Tropasäureethylester **3d**<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 337]  
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**1b**: 87884-36-4 / 3,5-Dinitrobenzoat von **1b**: 87884-37-5 / **3a**: 87884-38-6 / **3b**: 87884-39-7 / **3c**: 87884-40-0 / **3d**: 33173-46-5 / α-Formylpropionsäureethylester: 27772-62-9 / 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: 99-33-2 / Ethyl-2-formylbutyrat: 36873-42-4 / Ethyl-2-formyl-3-methylbutyrat: 21474-92-0 / Ethyl-β-formylphenylpropionat: 2016-00-4 / Ethyl-α-formylphenylacetat: 17838-69-6.

- [1] a) Übersicht: A. Fischli in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods*, Salze + Sauerländer, Aarau 1980, S. 269. Neueste Beispiele: P. R. McGuirk, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4496; S. Masamune, B. Imperiali, D. S. Garvey, *ibid.* 104 (1982) 5528. - b) C. T. Goodhue, J. R. Schaeffer, *Biotechnol. Bioeng.* 13 (1971) 203.
- [2] 375 g Rohrzucker, 250 g Bäckerhefe, 2 L Wasser, 30°C; Zugabe von 4 g Ester auf einmal und von 21 g in 16 h; Aufarbeitung nach 1.5 d wie üblich. Vergleiche Vorschriften in: B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175; E. Hungerbühler, D. Seebach, D. Wasmuth, *ibid.* 64 (1981) 1467; D. Seebach, M. F. Züger, *ibid.* 65 (1982) 495. - Vgl. auch die Hefereduktion von α-Alkyl-β-ketoestern: G. Fräter, *ibid.* 63 (1980) 1383; R. W. Hoffmann, W. Helbig, W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3479.
- [3] Aus Propionsäureethylester und Ameisensäureethylester mit NaH in Ether, vgl. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VII, 1, Thieme, Stuttgart 1954, S. 48.
- [4] Aus **1b**, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Et<sub>3</sub>N in Ether, 95% Benzoat (Fp = 50–54°C), das in siedendem Ether gelöst und unter kräftigem Rühren mit dem halben Volumen Pentan gefällt wird (20°C → 0°C). Nach 3, 4, 5 und 6 Umkristallisationen 84, 91, 97 bzw. 100% ee. Fp des enantiomerenreinen Benzoates (40% Ausbeute) 61.5–62.5°C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -12.25 (c = 2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Hydrolyse zu **1b** mit 1.2 Äquivalenten KOH in Tetrahydrofuran 1 h bei 0°C (88%).
- [5] Alle [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-Werte bei c = 4 in MeOH; % ee von **3a** und **3b** mit dem Mosher-Reagens, von **3c** durch Kristallisation des 3,5-Dinitrobenzoates zu konstantem [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> und Fp, von **3d** durch Literaturvergleich.

## Ein neuer und allgemeiner Weg zu (η<sup>5</sup>-Borol)metall-Komplexen: Verbindungen von Mangan, Ruthenium und Rhodium\*\*

Von Gerhard E. Herberich\*, Bernd Heßner, Wilfried Boveleth, Herbert Lütke, Roland Saive und Ljerka Zelenka

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Borole **1** können als Vierelektronenliganden Übergangsmetallkomplexe mit *closo*- und *nido*-Strukturen bilden<sup>[1]</sup>. Derartige Komplexe sind bisher nur in wenigen Beispielen bekannt und nur nach speziellen Synthesewegen zugänglich.

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive, L. Zelenka  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Derivate des Borols, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: Siehe [1].